

PEMBUATAN KERAMIK KORDIERIT DENGAN METODE SOL-GEL DAN KARAKTERISASI-NYA

Silvester Tursiloadi

Puslitbang Kimia Terapan-LIPI Kawasan Puspiptek, Serpong Tangerang 15310

INTISARI

Metode sol-gel dan sebagai pembanding metode melt-quenching telah dipelajari untuk pembuatan fasa α -kordierit. Larutan prekursor kordierit dibuat dari campuran $\text{Si}(\text{O-Et})_4$, $\text{Al}(\text{O-Bu})_3$, dan $\text{Mg}(\text{O-Et})_2$ dalam 2-metoksietanol. Larutan alkoksida yang diperoleh dihidrolisa dengan NH_4OH -air. Gel yang didapat "diaging" (dibiarkan pada suhu tetap tinggi) pada suhu 80°C . Contoh setelah diaging lebih dari 1 hari, dikeringkan pada 120°C selama 24 jam dalam oven. Serbuk kering yang didapat dikalsinasi sampai suhu 1050°C . Perpindahan fasa dipelajari dengan menggunakan DTA dan XRD. Diperoleh bahwa perbedaan kelakuan sifat kristalisasi ditunjukkan oleh perbandingan Al/Si dalam serbuk. Bila kandungan Al dalam serbuk rendah (Al-poor), puncak DTA eksotermis yang disebabkan oleh pembentukan kristal bergeser pada suhu yang lebih rendah. Perpindahan fasa dari μ -kordierit ke α -kordierit terjadi pada suhu kalsinasi 900°C selama 1 jam. Akan tetapi transformasi kedalam fasa tunggal α -kordierit terjadi pada suhu yang lebih tinggi untuk contoh yang kaya akan Al. Meskipun dikalsinasi pada suhu 1050°C selama 1 jam, fasa μ -kordierit masih teramati. Dengan naiknya kandungan atom Al (Al-rich) terjadi perpindahan ke fasa α -kordierit dari μ -kordierit pada suhu yang relatif lebih tinggi dari pada contoh yang kekurangan Al (Al-poor), walaupun perpindahan secara sempurna terjadi pada suhu yang relatif rendah dibandingkan dengan melalui proses reaksi zat padat.

Konsentrasi Al yang semakin tinggi maka akan meningkatkan berat jenisnya. Semua sampel berat jenisnya naik sampai suhu kalsinasi 950°C , dan berat jenis paling tinggi dicapai setelah kalsinasi pada suhu 1050°C . Pada sampel yang didapat dengan metoda 'melt-quenching', terlihat bahwa pada suhu diatas 900°C berat jenisnya hampir sama walau suhu dinaikan. Setelah dikalsinasi hingga 1050°C , sampel yang kaya dengan Al (Al-rich) mempunyai berat jenis sekitar $3,32 \text{ g/cm}^3$ (93% dari berat jenis kordierit standar).

ABSTRACT

Sol-gel method and melt-quenching as a reference method were studied for preparing α -cordierite phase. The solution of cordierite precursor was prepared from a mixture of $\text{Si}(\text{O-Et})_4$, $\text{Al}(\text{O-Bu})_3$ and $\text{Mg}(\text{O-Et})_2$ in 2-methoxyethanol. The alkoxide

solution thus obtained was hydrolyzed with NH_4OH -water. The gel obtained was aged 80°C . After aging for more than one day, the products were dried at 120°C for 24 hours in dry oven. All the gel powders obtained were heat-treated up to 1050°C . Their phase transformation was studied by using a DTA and X-ray diffraction. It was found that different crystallization behaviors were shown by the Al/Si ratio in gel powders. As the amount of Al atoms decreased the exothermic peak of DTA due to crystallization shifted to lower temperature and the initial transformation of α -cordierite phase from μ -cordierite took place by heat-treating at 900°C for 1 hour. However, the complete transformation of single α -cordierite phase took place at higher temperature than Al-rich samples. Although the calcination was done at 1050°C for 1 hr, the phase of μ -cordierite was still observed. Transformation of μ -cordierite to α -cordierite phase for Al-rich samples showed at a higher temperature compared for Al-poor samples, although the complete transformation took place at a relatively low temperature, compared with solid state reaction.

The increase in Al concentration will increase the density of samples. The density of all samples were increased up to the calcination temperature of 950°C , and the highest density was obtained at 1050°C . The sample which was prepared by 'melt-quenching' method, showed that the density of the sample was almost the same although the calcination temperature was increased up to more than 900°C . After calcination at 1050°C , the Al-rich sample has a density of around $3,32 \text{ g/cm}^3$ (93% of density standard cordierite).

PENDAHULUAN

Penggunaan metode polimerisasi sol-gel, khususnya untuk pembuatan elektrokeramik multi komponen seperti PZT (timbal zirkonat titanat), PLZT (timbal lantanum zirkonat titanat), PMN (timbal magnesium niobat), BaTiO_3 , Al_2O_3 - SiO_2 - MgO dsb. sangat menguntungkan dari segi mutu material yang dihasilkan. Metode sol-gel sangat menarik untuk dikembangkan dalam proses pembuatan mikroelektronik. Metode sol-gel meliputi proses kimia dan fisika. Tahap dalam proses sol-gel adalah: hidrolisa, polimerisasi, pengeringan dan pengompakkan. Keunggulan dari penggunaan metode sol-gel dalam pembuatan

elektrokераmik adalah bahan yang dihasilkan mempunyai homogenitas dan kemurnian yang tinggi, disamping itu prosesnya berlangsung pada suhu rendah dan dalam sistem multikomponen distribusi fasanya lebih seragam. Dalam proses sol-gel perlu dikontrol reaksi hidrolisa dan reaksi polikondensasinya. Hal ini untuk menghindari terjadinya presipitasi selama proses sintesa, karena senyawa metal alkoksida pada umumnya sangat reaktif. Dalam menangani masalah tersebut, telah dilakukan penelitian dengan pendekatan melalui pemodifikasian molekular dari prekursor metal alkoksida atau hidrolisa parsial untuk senyawa yang kurang reaktif. Teknik ini adalah merupakan kunci yang pokok dalam pembuatan material melalui metode sol-gel.

Tahun-tahun terakhir ini penggunaan keramik kordierit sebagai material elektronik berkembang sangat luas, sebab keramik kordierit mempunyai banyak keunggulan antara lain mempunyai panas retensi yang bagus, konstanta dielektrik yang rendah dsb. Pada akhir akhir ini pengembangan metode pembuatan material yang mengarah pada kondisi pembuatan pada suhu rendah dan hasil yang homogen banyak dikembangkan. Banyak metode untuk pembuatan keramik, tetapi diantara metode-metode yang telah dikembangkan, metode sol-gel merupakan metode yang sangat bagus karena dapat menghasilkan material yang homogenitasnya baik. Roy dan kawan-kawan telah menggunakan metode sol-gel untuk pembuatan gelas dan keramik yang mempunyai homogenitas tinggi sejak tahun 1948⁽¹⁻⁵⁾. Proses metode sol-gel adalah pencampuran prekursor pada tingkat molekular dimana proses dapat dikontrol dengan baik. Aplikasi dari sol-gel ini dapat digunakan untuk proses pembuatan fibre, lapisan dan komposit dengan bermacam-macam teknik seperti: dipcoating, spincoating dan impragnasi. Metode sol-gel mudah diterapkan pada pencampuran multi komponen alkoksida yang dapat diaplikasikan secara luas karena dapat digunakan untuk pembuatan material serbuk yang sangat halus dan sangat murni, yang mana material tersebut mempunyai kemungkinan yang kecil sekali untuk didapat dengan proses konvensional. Hasil penelitian Yoldas⁽⁶⁻¹⁰⁾ menunjukkan bahwa derajat hidrolisa dari bermacam-macam metal alkoksida dapat dikontrol dari suhu hidrolisa, jenis katalis, konsentrasi alkoksida dan jumlah air yang ditambahkan. Metode penambahan air yang perlahan-lahan (drop wise) merupakan cara yang efektif untuk menghindari heterogenitas dari gel yang dibuat. Dalam menentukan kondisi optimum dari proses hidrolisa adalah tidak mudah, akan tetapi kecepatan hidrolisa dari metal alkoksida dapat dikontrol dengan menggunakan pemilihan reagen pengomplek dan pelarut yang selektif. Dari penggunaan reagen pengompleks dan pelarut yang tepat, maka gel yang transparan dengan homogenitas yang tinggi dapat dicapai pada suhu yang relatif rendah.

Material dalam bentuk serbuk keramik yang dibuat dari prekursor metal alkoksida pada temperatur rendah adalah sangat menarik untuk industri elektronik packaging, yang mana dapat dibuat sebagai substrat yang berlapis-lapis yang

dapat dilapisi dengan konduktor elektrik. Kordierit dapat dibuat dengan teknik suhu rendah yang mana sangat potensial aplikasinya pada industri elektronik. Untuk mendalami teknologi tersebut di atas, dalam penelitian ini dilakukan pembuatan serbuk halus keramik kordierit dengan proses sol-gel, dimana efek perbandingan Al/Si pada sifat kristalisasi kordierit juga teliti.

BAHAN DAN METODA

Bahan-bahan Kimia:

Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah murni (p. a) antara lain: Si(O-Et)_4 , Al(O-Bu)_3 , Mg(O-Et)_2 , 2-metoksi etanol, NH_4OH , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O .

Peralatan:

Peralatan yang digunakan antara lain adalah: Reaktor gelas untuk proses hidrolisa dan proses reaksi kondensasi. Erlenmeyer, gelas ukur, timbangan, thermometer, Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis (TG-DTA, TAS 100, Rigaku Co), X-ray diffraction Analysis (RAD-C system, RPT 300, Rigaku Co).

Prosedur Percobaan

Selain metode sol-gel yang diteliti, sebagai pembandingan juga dilakukan metode *melt-quenching*. Metode *melt-quenching* dilakukan dengan mencampurkan bahan-bahan metal oksida MgO , Al_2O_3 , dan SiO_2 , dalam etanol kemudian di *ball mill* selama 4 jam. Setelah pencampuran dilakukan pelelehan (*melting*) pada suhu 1500°C selama 2 jam. Kemudian di *quenching* dan dilanjutkan *ball mill* selama 72 jam. Hasil yang didapat berupa serbuk gelas yang siap diteliti lebih lanjut. Untuk metode sol-gel, pertama yang dilakukan adalah hidrolisa sebagian dari Si(O-Et)_4 yang merupakan bahan yang mempunyai kecepatan hidrolisa paling lambat. Hidrolisa dilakukan dengan cara menambahkan larutan $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ ke dalam larutan Si(O-Et)_4 dalam 2-metoksi etanol. Hasil dari hidrolisa sebagian Si(O-Et)_4 ditambahkan kedalam larutan Al(O-Bu)_3 dalam 2-metoksi etanol, kemudian direfluk selama 2 jam pada suhu 120°C . Setelah itu kedalam larutan tersebut ditambahkan larutan Mg(O-Et)_2 dalam 2-metoksi etanol. 2-metoksi etanol dipilih sebagai pelarut karena mempunyai daya larut yang tinggi untuk Mg(O-Et)_2 . Kemudian direfluk pada 120°C selama 4 jam. Campuran dari Si(O-Et)_4 , Al(O-Bu)_3 , dan Mg(O-Et)_2 dalam 2-metoksi etanol sebagai larutan prekursor kordierit, dihidrolisa dengan NH_4OH -air. Gel diperoleh dengan cara aging pada 80°C selama lebih dari 1 hari. Gel yang terjadi kemudian dikeringkan pada suhu 120°C selama 24 jam. Semua serbuk dari gel yang diperoleh dikalsinasi sampai 1050°C . Perpidahan fasa diamati dengan menggunakan DTA dan fasa kristal diidentifikasi dengan difraksi sinar X. Dalam percobaan ini perbandingan Al/Si divariasi untuk metode sol-gel, dan stoichiometri untuk metode *melt-quenching*.

Pada proses sol-gel kandungan Al dibuat berlebih yaitu 0.5 dan 0.1 mol% dan dibuat kekurangan Al yaitu 0.5 dan 0.1 mol%. Perubahan dari bentuk sol ke bentuk gel sangat dipengaruhi oleh pH, perbandingan air dan metal alkoksida serta suhu.

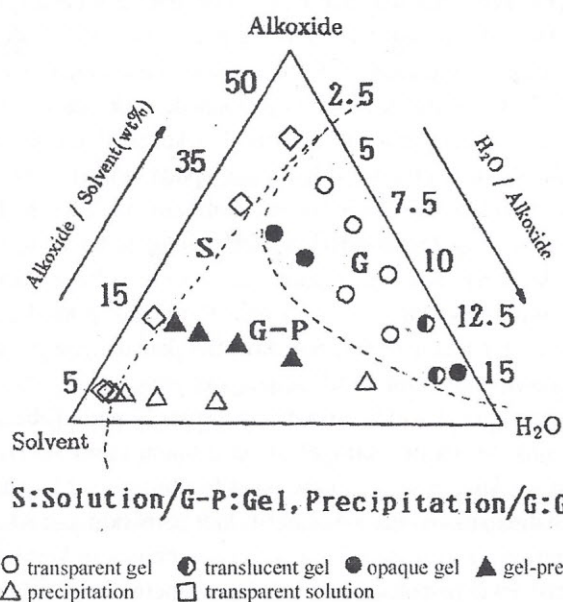
Analisa DTA, dilakukan pada jumlah sampel 20 mg dilakukan dengan kecepatan pemanasan 10°C/min. Sedang analisa struktur dilakukan dengan difraksi sinar X.

Tabel 1. Komposisi kordierite yang dibuat

Kode Contoh	Nama Contoh	Presentase (mol%)		
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
A	0.1 mol% Al – poor	22.2	21.2	56.6
B	0.5 mol% Al – poor	22.2	21.7	56.1
C	Stoikhiometri	22.2	22.2	55.6
D	0.5 mol% Al – rich	22.2	22.7	55.1
E	0.1 mol% Al – rich	22.2	23.2	54.6
F	<i>melt-quenching</i>	22.2	22.2	55.6

HASIL DAN PEMBAHASAN

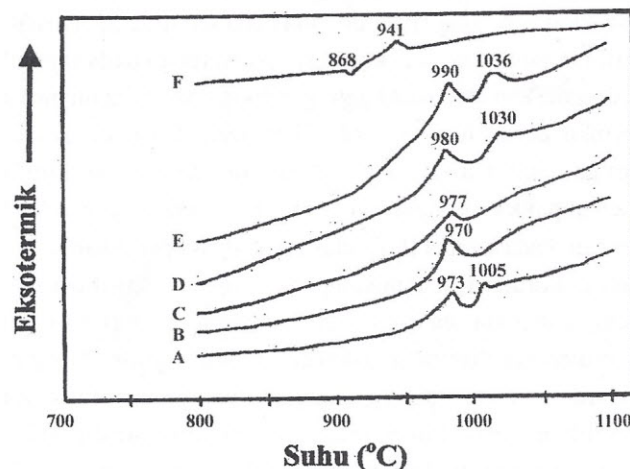
Faktor yang mempengaruhi berlangsungnya proses sol menjadi gel adalah pH, perbandingan air/alkoksida, alkoksida, jenis pelarut dan konsentrasi serta suhu dari alkoxide, sehingga perlu diperhatikan faktor-faktor tersebut dalam proses sintesa. Dalam penelitian ini dipelajari proses sol menjadi gel dengan memperhatikan konsentrasi alkoxide dan jumlah air yang digunakan.



Gambar 1. Diagram fasa pembentukan gel untuk sistem ternary: total alkoksida/pelarut/H₂O

Gambar 1, menunjukkan bahwa, produk yang dibentuk berdasarkan konsentrasi alkoxide dan jumlah air dapat ditentukan "posisi Gel"-nya. Hasil percobaan untuk semua

contoh didapat setelah dilakukan pengamatan selama 48 jam sesudah penambahan air. Pada Gambar 2, saat konsentrasi alkoksida rendah, walaupun penambahan jumlah air dilakukan, tidak terlihat proses terjadinya gel pada produk, yang terjadi adalah endapan atau endapan dalam bentuk gel. Pada saat konsentrasi alkoksida bertambah, dan jumlah air berubah maka terjadi proses pembentukan gel pada produk. Untuk perbandingan alkoksida dan air 1:10 akan diperoleh gel yang berwarna tembus pandang. Akan tetapi jika penambahan jumlah air sedikit maka proses hidrolisa tidak dapat berlangsung dengan baik, sehingga sulit terbentuknya ikatan yang bercabang. Ikatan-ikatan tersebut putus dan mudah terbentuknya polimer yang berbentuk garis, lalu terpusatnya partikel dalam bentuk sol sehingga sulit untuk menjadi bentuk gel yang sebenarnya. Dengan demikian maka proses menjadi gel tidak akan terjadi. Dari hasil-hasil percobaan telah didapat komposisi yang optimum untuk mendapatkan gel dari bentuk solnya yaitu: konsentrasi dari alkoxide adalah 50 wt%, jumlah mol air untuk proses hidrolisa adalah 10 kali lebih banyak dari jumlah mol alkoksida.



Gambar 2. Kurva dari differential thermal analysis untuk keramik kordierit

Dari gel yang didapat dilakukan analisa DTA untuk setiap sampel, dari suhu kamar hingga 1100°C dengan laju pemanasan 10°C/min, hasilnya seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Pada setiap contoh A~E, hasil DTA pada suhu diatas 950°C memperlihatkan adanya peak eksotermis yang diperkirakan terjadinya srtuktur kristal. Hubungan puncak pengkristalan dengan suhu pemanasan menunjukkan bahwa, semakin rendah konsentrasi Al, puncak pengkristalan akan semakin bergeser kearah suhu yang lebih rendah. Pada suhu sekitar 1000°C teramati dua buah peak eksotermis. Berdasarkan hasil dari pengamatan analisa XRD (Tabel 2) diperoleh bahwa, sebelum 1000°C puncak pengkristalan tersebut adalah perubahan fasa amorf ke fasa μ -kordierit, lalu setelah 1000°C puncak tersebut akan menunjukkan perubahan fasa dari μ ke α -kordierit. Untuk sampel A dimana konsentrasi Al paling sedikit, teramati puncak pengkristalan yang paling rendah, pada

mengalami kristalisasi, pada suhu 950°C mengalami perubahan fasa μ ke α -cordierite sehingga perubahan volume yang terjadi menyebabkan berat jenisnya turun. Selanjutnya pada 950°C ke atas berat jenisnya semakin naik hingga pada suhu 1050°C dimana diperoleh berat jenisnya yang paling besar. Sampel dengan Al-rich pada 1050°C mempunyai berat jenis sekitar 3,32 g/cm³ (93% dari berat jenis kordierit standar).

DAFTAR PUSTAKA

1. R. Roy, Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both Dry and Wet Phase Equilibrium Studies, *J. Am. Ceram. Soc.*, 39 [4] 145-46, (1956).
2. D.M. Roy and R. Roy, An Experimental Study of the Formation and Properties of Synthetic Serpentes and Related Layered Silicate Minerals, *Am. Mineral.*, 39 [11-12] 957-75, (1954).
3. R. Roy, Gel Route to Homogeneous Glass Preparation, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 [6] 344, (1969).
4. D.M. Roy and R. Roy, Synthetic and Stability of Minerals in the System MgO-Al₂O₃-H₂O, *Am. Mineral.*, 40 [3-4] 147-48, (1955).
5. G. J. McCarthy, R. Roy, and J. M. McKay, Preliminary Study of Low Temperature Glass Fabrication from Noncrystalline Solid., *J. Am. Ceram. Soc.* 54 [12] 637-38, (1971).
6. B. E. Yoldas, Effect Variation in Polymerized Oxides on Sintering and Crystalline Transformation., *J. Am. Ceram. Soc.* 65 [8] 387-93, (1982).
7. W. Zdaniewski., *J. Am. Ceram. Soc.* 58 [5-6] 163-169, (1975).
8. B. H. Mussler, M. W. Shafer., *Am. Ceram. Soc. Bul.*, 64 [11] 1459-1462, (1985).
9. A. M. kazacos. S. Komarneni, and R. Roy., *J. of Mat. Res.*, 5 [5] 1095-1103, (1992).
10. M. Okuyama, T. Hukui, and C. Sakurai., *J. of Mat. Res.*, 7 [8] 2281-2287, (1992).